

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Dezember 2003 (18.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/104507 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C22C 29/08,
1/05

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/01834

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juni 2003 (04.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 25 521.0 10. Juni 2002 (10.06.2002) DE45138 Essen (DE). RÖDIGER, Klaus [DE/DE]; Ra-
thenaustasse 43, 44869 Bochum (DE). LENGAUER,
Walter [AT/AT]; Weinberggasse 12, A-1170 Wien (AT).
LOVONYAK, Mariann [HU/AT]; Schuhmanngasse
67/2/47, A-1170 Wien (AT). UCAKAR, Vera [AT/AT];
Fraungrubergasse 4/5/4, A-1120 Wien (AT).(74) Anwalt: VOMBERG, Friedhelm; Schulstrasse 8, 42653
Solingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): KENNAMETAL WIDIA GMBH & CO. KG
[DE/DE]; Münchener Strasse 125-127, 45145 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KASSEL, Dieter
[DE/DE]; Speckbahn 36, 58456 Witten (DE). DAUB,
Werner [DE/DE]; Im Weingartskamp 14, 51061 Köln
(DE). DREYER, Klaus [DE/DE]; Michaelstrasse 22,

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HARD METAL SUBSTRATE BODY AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: HARTMETALL-SUBSTRATKÖRPER UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a hard metal substrate body consisting of a WC hard material phase and between 3 and 25 mass % of a binding phase containing at least one binding metal Fe, Co and/or Ni, and up to 15 mass % (in relation to the binding phase) of dissolved dopants from the group containing Al, Cr, Mo, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta. The invention also relates to a method for producing one such hard metal substrate body, using powder metallurgy followed by sintering. According to the invention, the percentage of all of the dopants in the hard metal is limited to a maximum of 4 mass %, the proportion of cubic phase in the hard metal is less than 4 vol. %, and the binding metal content in an edge region of the hard metal substrate body falls from up to 1 µm, preferably up to 0.5 µm, to less than half the binding agent content inside the substrate body. In order to produce said hard metal substrate body, once the eutectic has been reached and at the latest once the sintering temperature has been reached in the heating phase, the vacuum or inert gas atmosphere is replaced by a N₂ atmosphere and maintained at least until the sintering temperature is reached.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Hartmetall-Substratkörper, bestehend aus einer WC-Hartstoffphase und einer 3- bis 25 Massen%igen Binderphase, die neben mindestens einem der Bindemetalle Fe, Co und/oder Ni noch bis zu 15 Massen% (bezogen auf die Binderphase) gelöste Dotierungsmittel enthält, die aus der Gruppe Al, Cr, Mo, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta stammen. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Hartmetall-Substratkörpers auf pulvermetallurgischem Weg mit abschliessendem Sintern. Die Erfindung besteht darin, dass der prozentuale Anteil aller Dotierungsmittel im Hartmetall auf maximal 4 Massen% begrenzt ist, dass der Anteil einer kubischen Phase im Hartmetall kleiner als 4 Vol% ist und dass der Bindemetallgehalt in einer Hartmetall-Substratkörper-Randzone von bis zu 1 µm, vorzugsweise bis zu 0,5 µm, auf weniger als das 0,5-fache des Bindergehaltes im Substratkörperinneren abfällt. Zur Herstellung wird in der Aufheizphase nach Erreichen des Eutektikum, aber spätestens nach Erreichen der Sintertemperatur, die Vakuum- oder Inertgasatmosphäre durch eine N₂-Atmosphäre ersetzt und zumindest bis zum Erreichen der Sintertemperatur aufrechterhalten.



WO 03/104507 A1

Beschreibung

Hartmetall-Substratkörper und Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft einen Hartmetall-Substratkörper, bestehend aus einer WC-Hartstoffphase und einer 3- bis 25 Massen%igen Binderphase, die neben mindestens einem der Bindemetalle Fe, Co und/oder Ni noch bis zu 15 Massen% (bezogen auf die Binderphase) gelöste Dotierungsmittel enthält, die aus der Gruppe Al, Cr, Mo, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta stammen.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren eines solchen Hartmetall-Substratkörpers, bei dem die Ausgangsmischung pulvermetallurgisch vorbehandelt, zu einem Grünling vorgepreßt und abschließend in einer Atmosphäre eines Ofens erwärmt und gesintert wird.

In den genannten Hartmetallzusammensetzungen wirken die Dotierungen, die zumeist in Form von Carbiden, Nitriden oder Carbonitriden der Elemente Ti, Zr, Hf, V, Ta oder Legierungen aus diesen Elementen, insbesondere Ti_2AlN oder Ti_2AlC in der Ausgangspulvermischung zugegeben werden, als Kornwachstumshemmer, die gewährleisten, dass die hergestellte WC-Co-Basislegierung feinkörnig und gleichmäßig bleibt, um eine optimale Härte und Verschleißfestigkeit gewährleisten zu können.

Ebenso ist es seit langem bekannt, dass die Verschleißigenschaften von Hartmetallkörpern durch Aufbringen einer oder mehrerer Oberflächenschichten aus Carbiden, Nitriden, Carbonitriden, Boriden und/oder Oxiden oder Diamant beeinflusst werden kann. Schon früh, nämlich in der DE-A 24 33 737 oder der DE-A-25 25 185 sind chemische oder physikalische Beschichtungsverfahren erwähnt worden.

In der DE 27 17 842 A1 wird hierzu ausgeführt, dass es zur Einsparung des getrennten Arbeitsganges, der zu Schichtaufbringung mittels CVD oder PVD erfor-

derlich sei, sinnvoll wäre, den Hartmetallkörper nach dem Fertigsintern bei hohen Temperaturen einem Druck zwischen 2 bar (2×10^6 Pa) und 5000 bar (5×10^8 Pa) unter stickstoffhaltiger Atmosphäre auszusetzen. Die Behandlungstemperatur soll zwischen 800°C und einer oberen Grenze liegen, die mindestens 50°C unter der maximalen Sintertemperatur liegt. Mit dieser "Oberflächenaufstickung", die bis zu einer Tiefe von 300 µm wirksam sein soll, sollte ein verbessertes Verschleißverhalten sowie eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit und eine Erniedrigung der Diffusions- und Klebeneigung des Hartmetalles bei seiner Wechselwirkung mit dem Verschleißpartner gewährleistet werden. Für viele praktische Anwendungen ist jedoch nach wie vor nicht auf eine Oberflächenbeschichtung verzichtbar. Insbesondere bei Diamantbeschichtungen, aber auch Beschichtungen anderer Zusammensetzung stellt sich das Problem der schlechten Haftfestigkeit der Beschichtung auf dem Substratkörper. Ursache für eine mangelhafte Haftung ist beispielsweise ein zu hoher Bindergehalt an der Substratkörperoberfläche.

In der DE 199 22 059 A1 wird ein Hartmetall- oder Cermet-Körper mit einer Hartstoffphase aus WC und/oder mindestens einem Carbid, Nitrid, Carbonitrid und/oder Oxicarbonitrid mindestens eines der Elemente IVa-, Va- oder VIa-Gruppe des Periodensystems und einer Bindemetallphase aus Fe, Co und/oder Ni, deren Anteil 3 bis 25 Massen% beträgt, vorgeschlagen, bei der aus der Körperoberfläche um 2 bis 20 µm WC-Kristallite herausragen. Dies soll dadurch erreicht werden, indem entweder eine stickstofffreie Mischung aus Hartstoffen und Bindemetallen zu einem Grünling vorgepreßt und in einer Vakuum- oder Inertgasatmosphäre auf eine zwischen 1200°C und der Sintertemperatur liegende Temperatur aufgeheizt wird, wonach spätestens bei

Erreichen der Sintertemperatur zumindest zeitweise eine stickstoff- und ggf. kohlenstoffhaltige Atmosphäre mit einem Druck zwischen 10^3 und 10^7 Pa eingestellt wird, anschließend ggf. auf Sintertemperatur aufgeheizt und diese über eine Haltezeit von mindestens 20 min aufrechterhalten oder in dieser Zeit von mindestens 20 min nur eine geringe Abkühlung von maximal 2°C/min durchgeführt und anschließend abgekühlt wird. Beim Aufheizen oder spätestens ab Erreichen der Sintertemperatur bleibt

die eingestellte Stickstoffatmosphäre erhalten, bis in der Abkühlphase mindestens 1000°C erreicht wird.

Alternativ hierzu wird eine mindestens 0,2 Massen% Stickstoff enthaltende Mischung aus Hartstoffen und Bindermetallen vorgepreßt und der hierdurch hergestellte Grünling auf Sintertemperatur erwärmt, wobei die während des Aufheizens eingestellte Inertgas- oder Vakuumatmosphäre ab Erreichen einer Temperatur zwischen 1200°C und der Sintertemperatur zumindest zeitweise durch Einlaß von Stickstoff enthaltenen Gasen unter einem Druck von 10^3 bis 10^7 Pa gegen diese Gasdruckatmosphäre ausgetauscht wird. Die Sinterhaltezeit beträgt mindestens 30 min; bei Aufheizen ab 1200°C oder später soll der Stickstoff-Druck aufrechterhalten bleiben, bis in der Ofenatmosphäre bei der Abkühlung mindestens 1000°C erreicht sind.

Das vorstehende Verfahren setzt jedoch eine Hartstoffzusammensetzung voraus, bei der in erheblichem Maße neben WC und dem Binder noch erhebliche Mengen weiterer Carbide, Nitride oder Carbonitride anwesend sein müssen.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen verbesserten, im wesentlichen zweiphasigen Hartmetallkörper der eingangs genannten Art und ein Verfahren zu seiner Herstellung anzugeben, der gegenüber den nach dem Stand der Technik bekannten Substratkörpern eine bessere Haftung für Oberflächenbeschichtungen, die aus der Gasphase abgeschieden werden, liefert. Solche Schichten können z.B. aus Diamant, amorphem Kohlenstoff, kubischem Bornitrid, Kohlenstoffnitriden, Oxiden sowie metallischen Hartstoffen aus Carbiden, Nitriden, Carbonitriden und Oxicarbonitriden, insbesondere der Elemente der IVa- bis VIa-Gruppe des Periodensystems bestehen.

Diese Aufgabe wird durch den Hartmetall-Substratkörper nach Anspruch 1 gelöst, bei dem erfindungsgemäß die Summe der Bindemetalle zum Substratkörper hin in einer Tiefe von 0 bis 1 µm auf weniger als die Hälfte der Konzentration der Bindemetalle im Substratkörperinneren abfällt. Der prozentuale Anteil an Dotierungsmitteln im Hartmetall, das aus WC und einer Binderphase besteht, ist erfindungsgemäß auf

4 Massen% begrenzt. Ebenso limitiert ist der prozentuale Anteil einer etwaigen dritten kubischen Phase auf maximal 4 Vol%.

Im Unterschied zu den nach dem Stand der Technik geschaffenen Hartmetallkörpern wird nicht nur eine bloße Binder-Verarmung in den oberflächennahen Randzonen angestrebt, sondern eine Randzone, bei der die durch Binderverarmung geschaffenen "Freiräume" durch Dotierungsmittel "aufgefüllt" werden. Die Menge der Dotierungsmittel soll jedoch auf 15 Massen%, bezogen auf die Bindemetallphase, beschränkt werden, die ihrerseits 3 Massen% bis 25 Massen% der Gesamtmenge ausmachen kann. Der Rest, nämlich 75 bis 97 Massen%, besteht aus der reinen WC-Hartstoffphase. Vorzugsweise nimmt die Konzentration der Binderphase in dem genannten oberflächennahen Bereich graduell ab, wohingegen die Konzentration der Dotierungsmittel, des Kohlenstoffs und des Stickstoffs graduell zunehmen.

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist die Korngröße des WC im Hartmetall-Substratkörper maximal 1,5 μm .

Insbesondere eignet sich der vorstehend beschriebene Hartmetall-Substratkörper für Schichten aus Diamant, aber auch aus Carbiden, Nitriden und/oder Carbonitriden des Titans, Zirkoniums und/oder Hafniums oder aus Al_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 , Mischungen aus Oxiden, amorphem Kohlenstoff, aus kubischem Bornitrid oder Kohlenstoffnitriden.

Vorzugsweise sind in der oberflächennahen Randzone Nitride des metallischen Dotierungsmittels, z.B. TiN, CrN oder VN, angereichert.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Hartmetall-Substratkörpers wird das Verfahren nach Anspruch 6 oder Anspruch 7 verwendet.

In der ersten Ausführungsalternative wird die Ausgangspulvermischung der gewünschten Hartmetallzusammensetzung pulvermetallurgisch in nach dem Stand der Technik bekannter Weise vorbehandelt, zu einem Grünling vorgepreßt und bis

zur Sintertemperatur erwärmt, wobei in der Aufheizphase nach Erreichen des Eutektikums, aber spätestens nach Erreichen der Sintertemperatur die Vakuum- oder Inertgasatmosphäre durch eine N₂-Atmosphäre mit einem N₂-Druck $\leq 10^5$ Pa ersetzt und zumindest bis zum Erreichen der Sintertemperatur oder bis zum Ende der Haltezeit, in der der Körper auf Sintertemperatur gehalten wird, aufrechterhalten wird.

Alternativ hierzu ist es auch möglich, die Stickstoff-Behandlung nach dem Fertigintern vorzunehmen, und zwar indem der fertiggesinterte Körper unterhalb der eutektischen Temperatur einer N₂-Atmosphäre unter einem Druck p von $10^5 \text{ Pa} < p < 10^7 \text{ Pa}$ über mindestens 10 min ausgesetzt wird. Diese Behandlung kann entweder in der Abkühlphase nach dem Sintern oder in einem zweiten Arbeitsschritt, ggf. auch im Anschluß an eine Schleif- und/oder Strahlbehandlung des fertiggesinterten Körpers angeschlossen werden.

Die Stickstoffatmosphäre kann entweder durch Einleitung von Stickstoffgas in die Ofenatmosphäre oder auch durch Einleitung von Präkursoren, d.h. N-haltigen Gasen, eingestellt werden, aus denen sich Stickstoff bei der entsprechenden Temperatur in der Gasatmosphäre in situ bildet.

Es ist allgemein bekannt, dass mit der Zeitspanne und mit der Gaszusammensetzung, bei der sich der Sinterkörper oberhalb eutektischer Temperaturen befindet, die Größe der WC-Kristallite beeinflusst werden kann. Längere Behandlungszeiten führen zu größeren WC-Kristalliten.

In einer bevorzugten Ausführungsvariante wird der Körper auf 1250°C erwärmt und diese Temperatur über eine Zeitdauer von mindestens 20 min gehalten, bevor mit der Aufheizung auf die Sintertemperatur fortgefahren wird. Weiterhin vorzugsweise wird der Körper in der Aufwärmphase zunächst im Vakuum und erst ab ca. 1250°C in einer Inertgasatmosphäre, z.B. aus Argon, bis zur Sintertemperatur erwärmt, bei deren Erreichen die Stickstoffatmosphäre mit einem Druck von mindestens 10^4 Pa eingestellt wird. Vorzugsweise liegen die Aufheiz- und Abkühlraten maximal bei 10°C/min, bevorzugt liegt die entsprechende Rate zwischen 2°C/min und 5°C/min.

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung sind in der Ausgangsmischung zusätzlich bis zu 15 Massen%, bezogen auf die Binderphase, Carbide, Nitride, Carbonitride der Elemente der Iva-, Va- und Vla-Gruppe des Periodensystems oder des Al oder Komplexcarbide, Komplexnitride und/oder Komplexcarbonitride der Form Ti_2AlC , Ti_2AlN , Cr_2AlN , Cr_2AlC enthalten, vorzugsweise jedoch nur jeweils in einer Menge wie maximal in der Binderphase gelöst werden kann. Diese Löslichkeitsgrenze ist jeweils durch Summe der gelösten Elemente bestimmt und kann sich für jedes Element durch Zugabe anderer lösbarer Elemente ändern.

Bei der vorbeschriebenen Behandlung der Sinterkörper in einer Stickstoffatmosphäre unter einem Druck von 10^2 Pa bis 10^7 Pa diffundieren die Dotierungsmittel bzw. deren Carbide, Nitride oder Carbonitride in Richtung der Substratoberfläche und verdrängen durch Anreicherung von entsprechenden Hartstoffpartikeln, die noch zusätzlich durch die Kombination des vorhandenen Stickstoffes und mindestens eines der Metalle verstärkt werden kann, die Binderphase in tiefere Regionen, die dadurch an der Oberfläche verarmt. Die Stickstoffbehandlung wirkt jedoch auch aufgrund der Tatsache, dass Stickstoff in der Binderphase gelöst wird, auf die Kohlenstoffaktivität, die wiederum die Ausscheidung von Hartstoffphasen beeinflusst. Auch hierdurch kann eine Hartstoffphasenanreicherung in der Oberfläche gesteuert werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen erläutert.

Es zeigen

Fig. 1 ein Sinterprofil für die Behandlung einer Probe,

Fig. 2a, b jeweils ein halbquantitatives GDOS-Tiefenprofil der Probe A,

Fig. 3a, b jeweils ein halbquantitatives GDOS-Tiefenprofil der Probe C,

Fig. 4 weitere Sinterprofile und

Fig. 5a, b jeweils ein halbquantitatives GDOS-Tiefenprofil der Probe C, die gemäß einem Sinterprofil nach Fig. 4 unterzogen worden ist.

Fünf Legierungen gemäß der in der folgenden Tabelle aufgeführten Zusammensetzung wurden in üblicher Weise gemahlen, gemischt und zu einem Grünling vorgepreßt sowie anschließend einer Sinterbehandlung unterzogen, deren Sinterprofil der Fig. 1 zu entnehmen ist.

Tabelle 1

Probenzusammensetzung

Sinterkörper	Zusammensetzung (Masse%)
A	92 % WC, 7,5 % Co, 0,5 % Ti_2AlC
B	91,75 % WC, 0,75 % Cr_3C_2 , 3,75 % Co, 3,75 % Ni
C	91,75 % WC, 0,75 % Cr_3C_2 , 4,5 % Co, 1,5 % Ni, 1,5 % Fe
D	91,75 % WC, 0,75 % Cr_3C_2 , 7,5 % Co
E	91,4 % WC, 0,75 % Cr_3C_2 , 0,35 % Mo_2C , 7,5 % Co

Die vorgenannte Legierung A ist mit einer Aufwärmgeschwindigkeit von 5°C/min zunächst auf 1250°C erwärmt worden. Diese Temperatur wurde etwa 30 min gehalten, wonach eine Argon-Gasatmosphäre mit einem Druck von 5×10^3 Pa eingestellt wurde. Gleichzeitig ist die Erwärmung des Sinterkörpers mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5°C/min fortgesetzt worden, wobei bei Erreichen von 1480°C ein N_2 -Druck von 7×10^4 Pa eingestellt wurde, der auch nach Erreichen der Sintertemperatur von 1480°C aufrechterhalten blieb. Die Sinterdauer betrug ca. 1 Stunde, wonach der Ofen abgeschaltet worden ist.

Bei dem Sinterkörper gemäß Probe A war festzustellen, dass durch die N_2 -Behandlung die oberflächennahen Regionen in einer Tiefe bis zu 1 µm derart beeinflusst wurden, dass dort die Binderphase, d.h. die Summe der Bindemetalle verarmte und eine deutliche Anreicherung der Hartstoffphase an der Oberfläche und in den oberflächennahen Bereichen erzeugt wurde (siehe Fig. 2a). Dies konnte sowohl

im metallographischen Querschliff als auch rein optisch durch eine Farbveränderung festgestellt werden. Fig. 2b zeigt das Verhältnis des Dotierungsmittels Ti zum Bindemetall Co. Man erkennt, dass das Dotierungselement im Verhältnis zum Bindemetall sich zur Oberfläche des Substratkörpers hin stark anreichert und an der Oberfläche eine sehr dünne Ti(C,N)-Schicht vorliegt.

Als weiteres Beispiel für den erzielten Effekt der Modifikation der Randzone zeigt Fig. 3a ein halbquantitatives GDOS-Tiefenprofil. Man erkennt deutlich, dass die Summe der Bindemetalle (Fe, Co, Ni) an der äußeren Oberfläche abnimmt. Fig. 3b zeigt ein zur Oberfläche in geringeren Eindringtiefen (ca. 0,1 μm) deutlich ansteigendes Verhältnis $\text{Cr}/(\text{Co} + \text{Fe} + \text{Ni})$. Dies bedeutet, dass im Binder in der gradierten Randzone, welche durch Stickstoff beeinflusst ist, der Cr-Anteil in der Binderphase relativ zu den anderen Elementen der Binderphase gegenüber der nicht durch Stickstoff beeinflussten, inneren Bereiche der Legierung erhöht ist. Der Stickstoffgehalt nimmt in der Randzone stark, der Kohlenstoff- und Wolfram-Gehalt geringfügig zur Oberfläche hin zu.

Proben des Typs A bis F gemäß Tabelle 1 wurden verschiedenen Glühungen und Sinterungen bei erhöhtem Stickstoffdruck gemäß Tabelle 2 unterzogen.

Tabelle 2

Sinterprofile für die Proben A bis F der Tabelle 1

Probe	Sinterprofil
B	Zyklus 7
C	Zyklus 7
A	Zyklus 7
C	php_1
A	php_1
D	php_2
E	php_2
C	php_2
E	php_2
B	php_2
D	php_2a
F	php_2a
D	php_2b
F	php_2b.

Die Sinterprofile sind in Tabelle 3 sowie Fig. 4 wiedergegeben.

Tabelle 3

Tabellarische Beschreibung der Sinterprofile

Vorbehandlung	p(N ₂) bar	max. Temperatur	Haltezeit bei max. Temperatur h	Abkühl- bedingungen
---------------	---------------------------	--------------------	--	------------------------

Zyklus 8

dynamisches Vakuum bis max. Temperatur	5	1200°C	10	abkühlen lassen = 250°C/min
--	---	--------	----	--------------------------------

Zyklus 7

dynamisches Vakuum bis max. Temperatur	25	1280°C	10	abkühlen lassen = 250°C/min
--	----	--------	----	--------------------------------

php_1

dynamisches Vakuum bis max. Temperatur	25	1400°C	1	bis 1200°C mit 5°/min dann abkühlen lassen = 250°C/min
--	----	--------	---	---

php_2

dynamisches Vakuum bis 1200°C	25 bei 1200°C	1400°C	1	bis 1200°C mit 5°/min dann abkühlen lassen = 250°C/min
-------------------------------------	------------------	--------	---	---

php_2a

dynamisches Vakuum bis 1200°C	25 bei 1200°C	1400°C	2	bis 1200°C mit 5°/min dann abkühlen lassen = 250°C/min
-------------------------------------	------------------	--------	---	---

php_2b

dynamisches Vakuum bis 1200°C	25 bei 1200°C	1400°C	4	bis 1200°C mit 5°/min dann abkühlen lassen = 250°C/min
-------------------------------------	------------------	--------	---	---

Ein halbquantitatives GDOS-Tiefenprofil der Probe C ist in Fig. 5 dargestellt, welches die Abnahme der Summe der Bindemetalle in oberflächennahen Bereichen zeigt. Die Summe der Bindemetalle zeigt wieder die gleiche Charakteristik wie im Falle der gleichen vakuumgesinterten Sorte. Auch der N- und der C-Anteil ist wie im Falle der unter vermindertem Druck gesinterten Legierung C zur Oberfläche hin erhöht. Fig. 5b zeigt einen deutlichen Anstieg der $\text{Cr}/(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Fe})$ -Konzentrationsverhältnisses zu randnahen Zonen.

Durch die Wahl der Dotierungselemente bzw. deren Verbindungen und auch durch Wahl des Stickstoffdruckes kann die Randzone des fertigen Hartmetall-Sinterkörpers so eingestellt werden, dass nicht nur eine Anreicherung an Dotierungsmitteln, sondern sogar die Bildung einer Diffusionsschicht aus Nitriden gefördert wird. Wird beispielsweise Cr oder eine Cr-Verbindung als Dotierung eingesetzt, so entsteht bei einer Vakuumsinterung mit späterer N_2 -Gasphaseneinstellung unter kleinen Drücken ($< 105 \text{ Pa}$) keine Chromnitrid-Schicht oder -Anreicherung, weil sich Chromnitride bei geringen Stickstoffdrücken nicht bilden. Hingegen kann mittels einer Dotierung einer V- oder Ti-haltigen Phase die Bildung von TiN oder VN oder von $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ oder $\text{V}(\text{C},\text{N})$ unter denselben Bedingungen hervorgerufen werden, weil Vanadiumnitride bzw. -carbonitride bereits bei geringen Stickstoffdrücken ausgebildet werden.

Ansprüche

1. Hartmetall-Substratkörper, bestehend aus einer WC-Hartstoffphase und einer 3- bis 25 Massen%igen Binderphase, die neben mindestens einem der Bindemetalle Fe, Co und/oder Ni noch bis zu 15 Massen% (bezogen auf die Binderphase) gelöste Dotierungsmittel enthält, die aus der Gruppe Al, Cr, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf bestehen,
dadurch gekennzeichnet,
dass der prozentuale Anteil aller Dotierungsmittel im Hartmetall auf maximal 4 Massen% begrenzt ist, dass der Anteil einer kubischen Phase im Hartmetall kleiner als 4 Vol% ist und dass der Bindemetallgehalt in einer Hartmetall-Substratkörper-Randzone von bis zu 1 µm, vorzugsweise bis zu 0,5 µm, auf weniger als das 0,5-fache des Bindergehaltes im Substratkörperinneren abfällt.
2. Hartmetall-Substratkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Binderphase zur Substratkörperoberfläche hin graduell abnimmt und die Konzentration des Dotierungsmittels in entsprechender Weise graduell zunimmt.
3. Hartmetall-Substratkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Korngröße des WC $\leq 1,5 \mu\text{m}$ beträgt, wobei bei WC-Feinkorn-Hartmetallen (Korngröße $\leq 0,8 \mu\text{m}$) und/oder bei WC-Ultrafeinkorn-Hartmetallen (Korngröße $\leq 0,5 \mu\text{m}$) vorzugsweise Cr, V und/oder Ta als Dotierungsmittel enthalten sind.
4. Hartmetall-Substratkörper, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Substratkörperoberfläche mindestens eine Schicht aus einem Carbid, Nitrid und/oder Carbonitrid des Ti, Zr und/oder Hf und/oder aus Al_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 , Oxiden, amorphem Kohlenstoff, aus Diamant, kubischem Bornitrid, Kohlenstoffnitrid

(CN_x) oder anderen mindestens eines der Elemente B, C, N und/oder O aufweisenden Verbindungen aufgebracht ist.

5. Hartmetall-Substratkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der oberflächennahen Randzone Nitride oder Carbo-nitride des metallischen Dotierungsmittels angereichert sind.
6. Verfahren zur Herstellung des Hartmetall-Substratkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem die Ausgangsmischung pulvermetallurgisch vor-behandelt, zu einem Grünling vorgepreßt und abschließend in der Atmosphäre eines Ofens erwärmt und gesintert wird, dadurch gekennzeichnet, dass in der Aufheizphase nach Erreichen des Eutektikums, aber spätestens nach Errei-chen der Sintertemperatur die Vakuum- oder Inertgasatmosphäre durch eine N₂-Atmosphäre mit einem N₂-Druck $\leq 10^5$ Pa ersetzt und zumindest bis zum Erreichen der Sintertemperatur aufrechterhalten wird.
7. Verfahren zur Herstellung des Hartmetall-Substratkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem die Ausgangsmischung pulvermetallurgisch vor-behandelt, zu einem Grünling vorgepreßt und abschließend in der Atmosphäre eines Ofens erwärmt und gesintert wird, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Fertigsintern oder ggf. in einer Endbehandlung unterhalb der eutekti-schen Temperatur der Sinterkörper einer N₂-Atmosphäre unter einem Druck (p) von 10^5 Pa < p < 10^7 Pa über mindestens 10 min ausgesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Stick-stoffatmosphäre durch Einleitung von Präkursoren, d.h. N-haltigen Gasen ein-gestellt wird, wobei sich Stickstoff in der Gasatmosphäre in situ bildet.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass bis auf 1250°C während der Aufheizphase erwärmt und diese Temperatur eine Zeitdauer von mindestens 20 min, vorzugsweise mehr als 1 h, gehalten wird, bevor mit der Aufheizung auf die Sintertemperatur fortgefahren wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6, 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst in der Aufwärmphase bei etwa 1200°C das bisher bestehende Vakuum durch eine Inertgasatmosphäre, vorzugsweise bei einem Druck von 10^3 Pa bis 10^4 Pa, und erst bei Erreichen der Sintertemperatur die Stickstoffenthaltende Atmosphäre bei höherem Druck, vorzugsweise $\geq 10^4$ Pa eingestellt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufheiz- und Abkühlrate bis zu 10°C/min beträgt, vorzugsweise zwischen 2°C/min und 5°C/min liegt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in der Ausgangsmischung bis zu 15 Massen% der Binderphase zusätzliche Carbide, Nitride, Carbonitride der Elemente der IVa- oder VIa-Gruppe des Periodensystems oder des Al oder Komplexcarbide, Komplexnitride und/oder Komplexcarbonitride der Form Ti_2AlC , Ti_2AlN , Cr_2AlN , Cr_2AlC enthalten sind.

FIG. 1

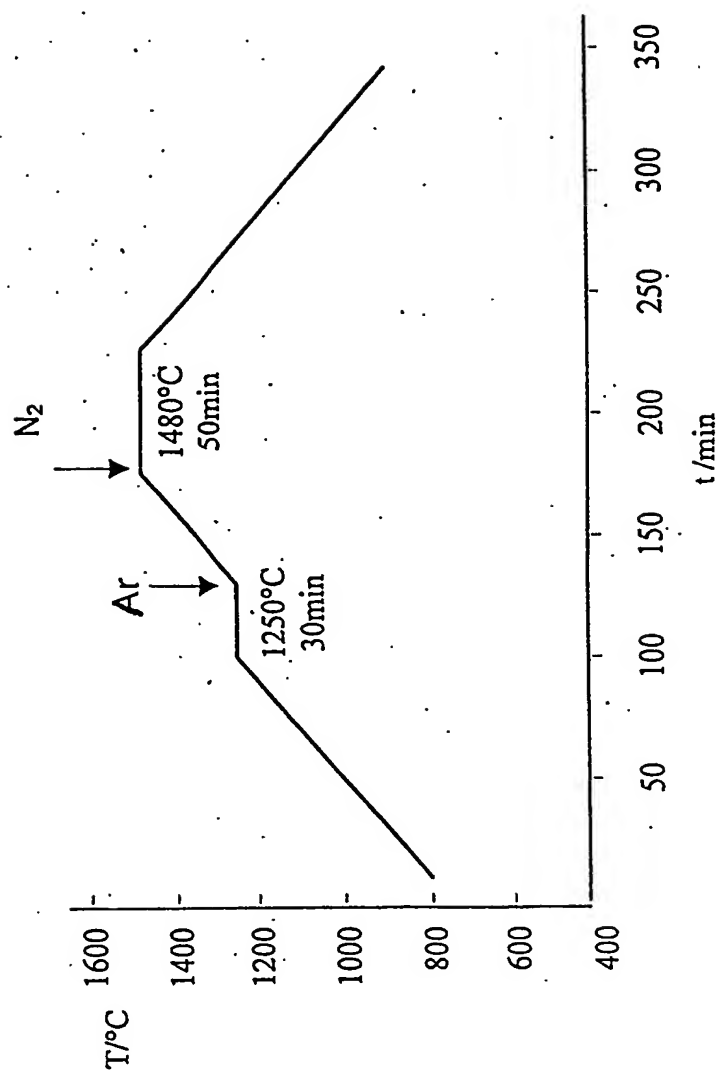


FIG. 2a

Tiefenprofil-Massen%
Probe A-Vakuum

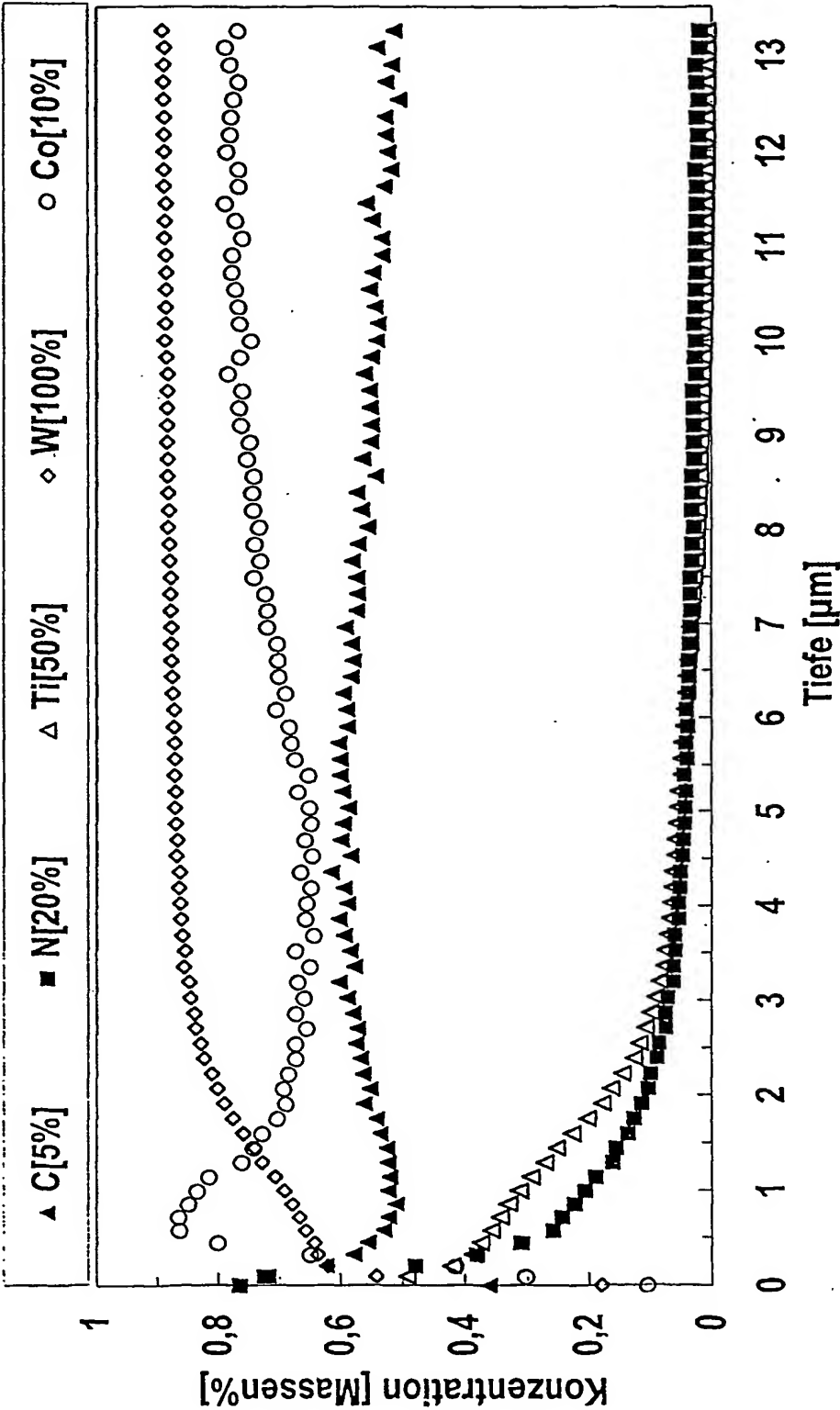


FIG. 2b

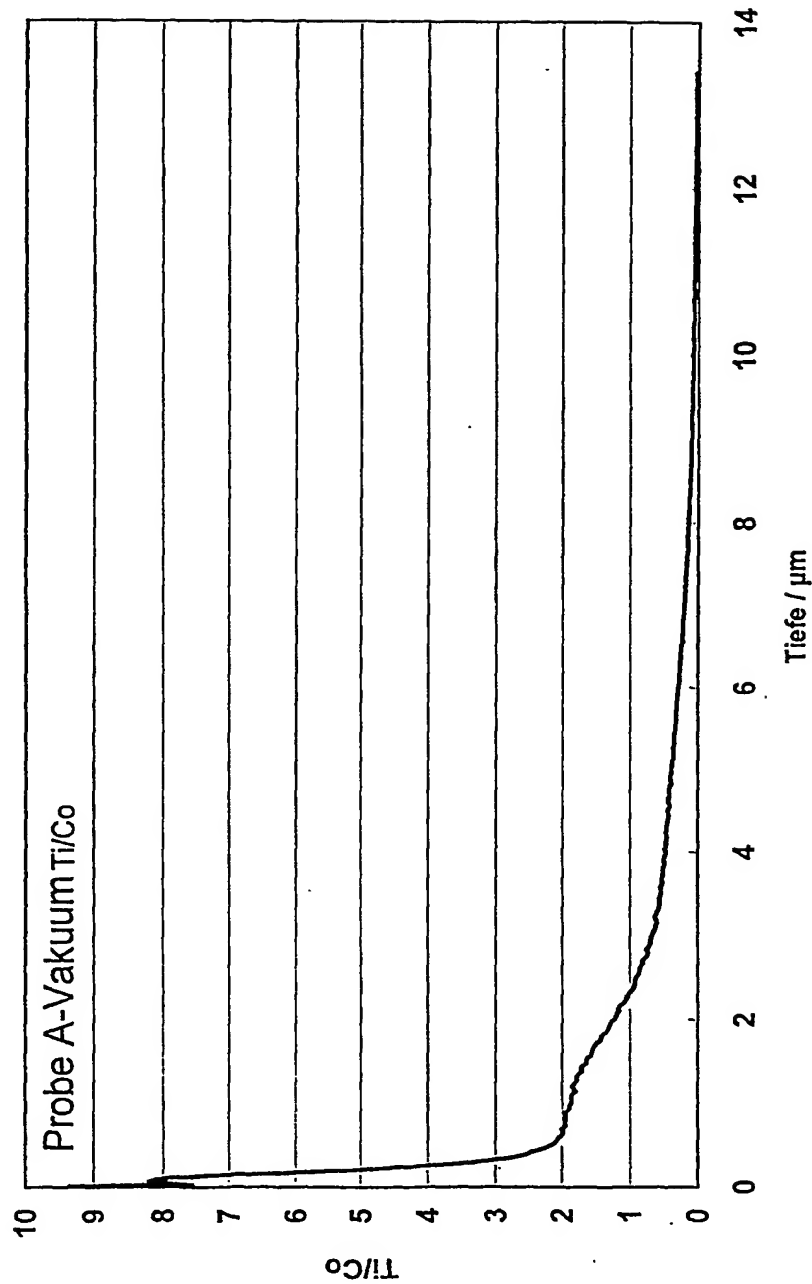


FIG. 3a

Tiefenprofil-Massen%
Probe C-Vakuum

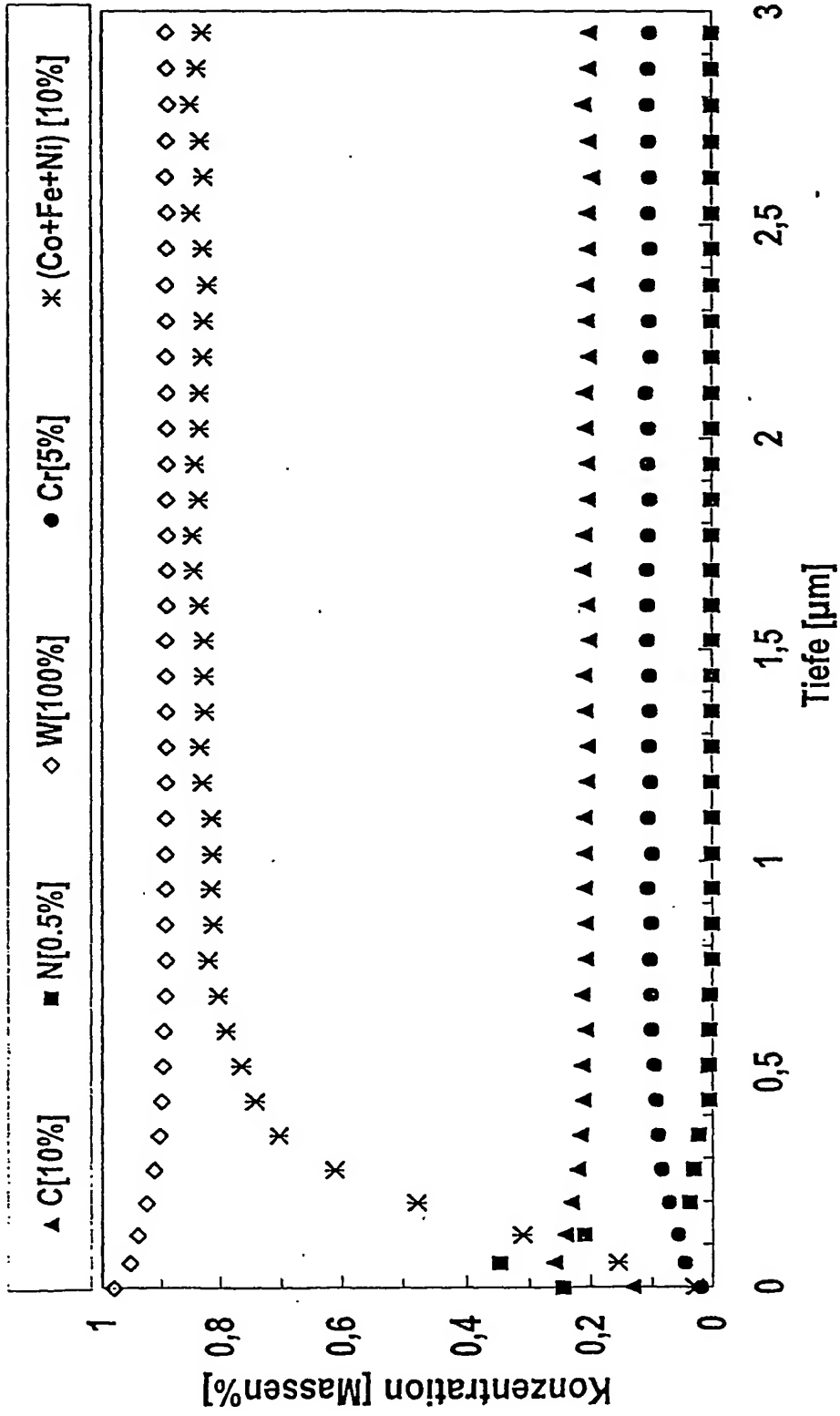
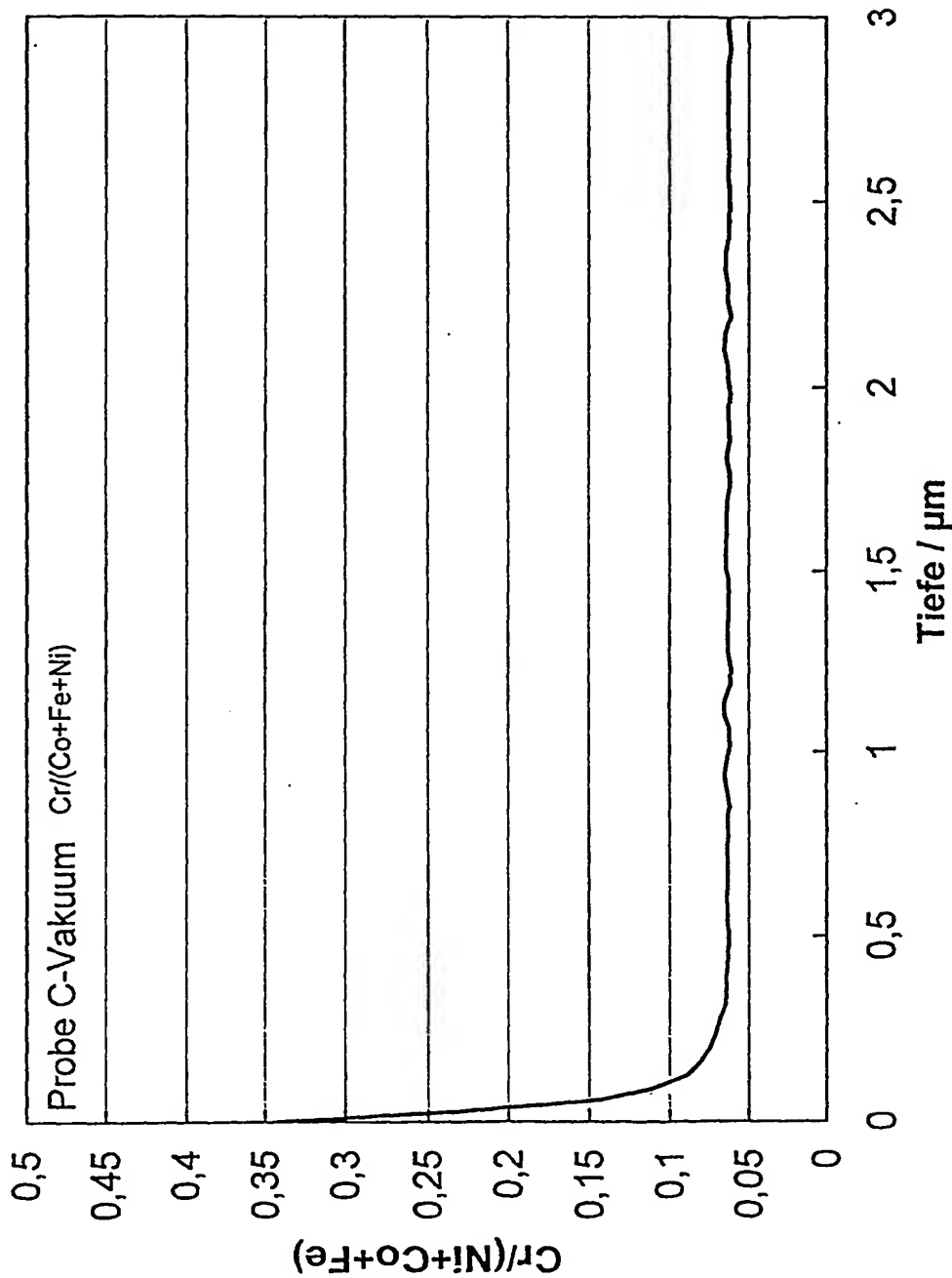


FIG. 3b



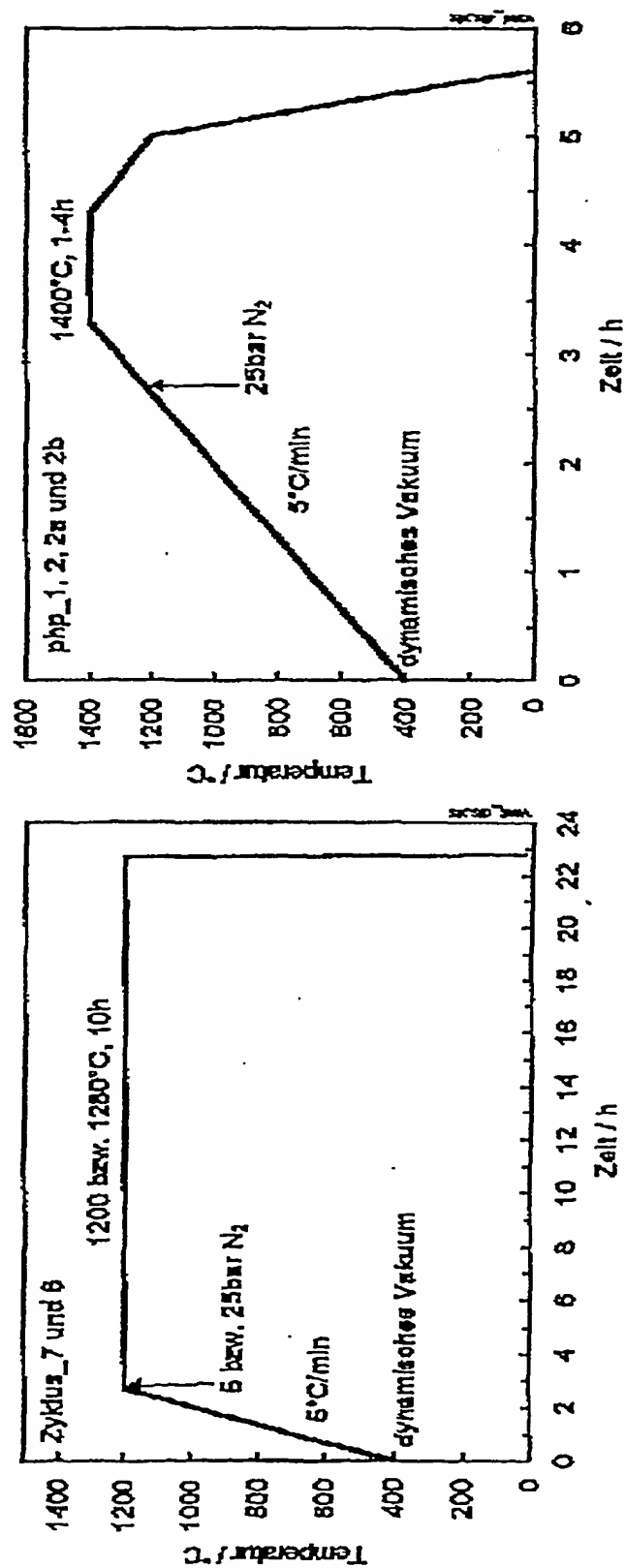


FIG. 4

FIG. 5a
Tiefenprofil-Massen%
Probe C-Druck

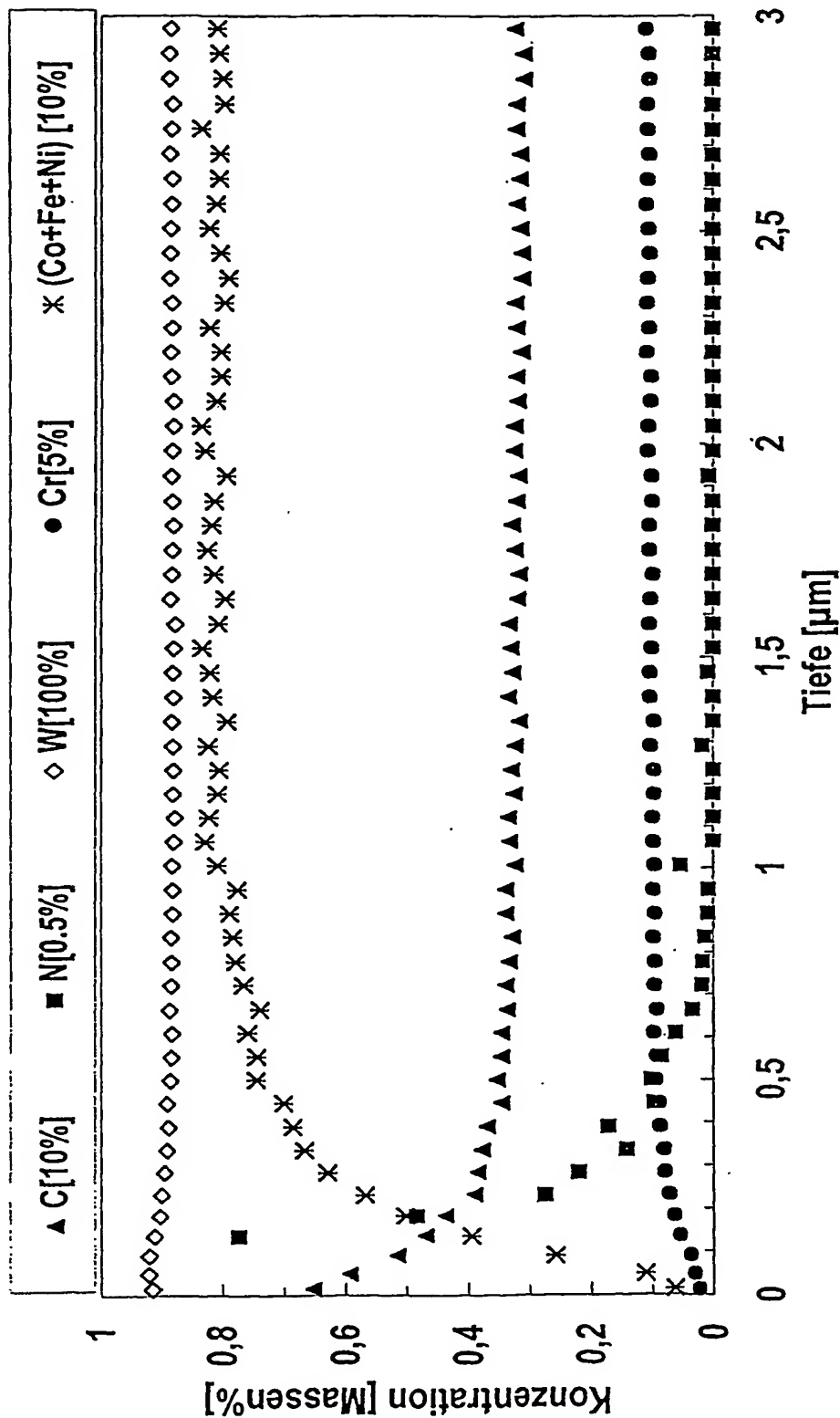
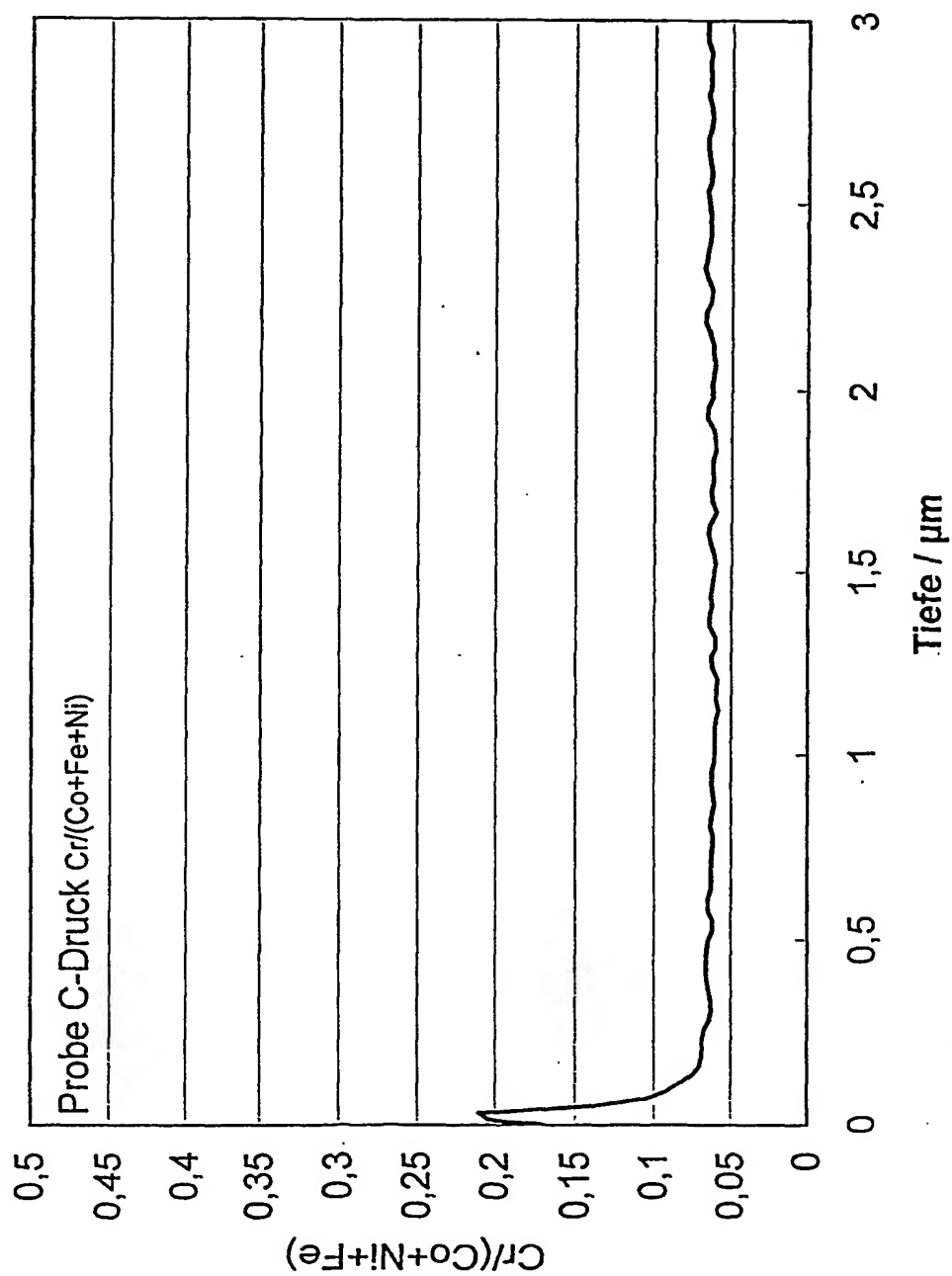


FIG. 5b



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/EP 03/01834

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C22C29/08 C22C1/05

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 45 376 A (WIDIA GMBH) 13 January 2000 (2000-01-13) the whole document	1-12
X	WALTER LENGAUER, KLAUS DREYER: "Functionally graded hardmetals" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 338, 16 May 2002 (2002-05-16), pages 194-212, XP002256760 page 201 -page 211	1-12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 October 2003

Date of mailing of the international search report

22/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Swiatek, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat I Application No

PCT 03/01834

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	S. TAKATSU, K. SHIBUKI, H. KISO: "Properties and cutting performance of nitriding cemented carbide and TiC cermet tools" CUTTING TOOL MATERIALS: PROCEEDINGS OF AN INTERNATIONAL CONFERENCE FORT MITCHELL, KY, USA, 1981, pages 207-224, XP009017005 the whole document -----	1-5
X	WO 02 14569 A (KENNAMETAL INC) 21 February 2002 (2002-02-21) the whole document ----	1-5
X	EP 1 048 750 A (SANDVIK AB) 2 November 2000 (2000-11-02) the whole document ----	1-5
X	WO 01 16388 A (SANDVIK AB) 8 March 2001 (2001-03-08) the whole document ----	1-5
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 12, 29 October 1999 (1999-10-29) -& JP 11 197936 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP), 27 July 1999 (1999-07-27) abstract -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Section on patent family members

Internat

Application No.

PCT

03/01834

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19845376	A	13-01-2000	DE 19845376 A1	13-01-2000
			AT 221140 T	15-08-2002
			WO 0003047 A1	20-01-2000
			DE 59902135 D1	29-08-2002
			EP 1095168 A1	02-05-2001
			US 6110603 A	29-08-2000
			US 6506226 B1	14-01-2003
WO 0214569	A	21-02-2002	US 6575671 B1	10-06-2003
			DE 1307602 T1	18-09-2003
			EP 1307602 A2	07-05-2003
			WO 0214569 A2	21-02-2002
EP 1048750	A	02-11-2000	SE 516071 C2	12-11-2001
			EP 1048750 A1	02-11-2000
			JP 2001001203 A	09-01-2001
			SE 9901485 A	27-10-2000
			US 6344265 B1	05-02-2002
			US 2002051886 A1	02-05-2002
WO 0116388	A	08-03-2001	EP 1218557 A1	03-07-2002
			JP 2003508242 T	04-03-2003
			WO 0116388 A1	08-03-2001
			US 6342291 B1	29-01-2002
			US 2002051887 A1	02-05-2002
JP 11197936	A	27-07-1999	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen...

PCT/03/01834

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSSTANDES
 IPK 7 C22C29/08 C22C1/05

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 45 376 A (WIDIA GMBH) 13. Januar 2000 (2000-01-13) das ganze Dokument	1-12
X	WALTER LENGAUER, KLAUS DREYER: "Functionally graded hardmetals" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, Bd. 338, 16. Mai 2002 (2002-05-16), Seiten 194-212, XP002256760 Seite 201 -Seite 211	1-12

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/10/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Swiatek, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEKÜNDIGTE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	S. TAKATSU, K. SHIBUKI, H. KISO: "Properties and cutting performance of nitriding cemented carbide and TiC cermet tools" CUTTING TOOL MATERIALS: PROCEEDINGS OF AN INTERNATIONAL CONFERENCE FORT MITCHELL, KY, USA, 1981, Seiten 207-224, XP009017005 das ganze Dokument	1-5
X	WO 02 14569 A (KENNAMETAL INC) 21. Februar 2002 (2002-02-21) das ganze Dokument	1-5
X	EP 1 048 750 A (SANDVIK AB) 2. November 2000 (2000-11-02) das ganze Dokument	1-5
X	WO 01 16388 A (SANDVIK AB) 8. März 2001 (2001-03-08) das ganze Dokument	1-5
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 12, 29. Oktober 1999 (1999-10-29) -& JP 11 197936 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP), 27. Juli 1999 (1999-07-27) Zusammenfassung	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT 03/01834

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19845376	A	13-01-2000	DE 19845376 A1	13-01-2000
			AT 221140 T	15-08-2002
			WO 0003047 A1	20-01-2000
			DE 59902135 D1	29-08-2002
			EP 1095168 A1	02-05-2001
			US 6110603 A	29-08-2000
			US 6506226 B1	14-01-2003
WO 0214569	A	21-02-2002	US 6575671 B1	10-06-2003
			DE 1307602 T1	18-09-2003
			EP 1307602 A2	07-05-2003
			WO 0214569 A2	21-02-2002
EP 1048750	A	02-11-2000	SE 516071 C2	12-11-2001
			EP 1048750 A1	02-11-2000
			JP 2001001203 A	09-01-2001
			SE 9901485 A	27-10-2000
			US 6344265 B1	05-02-2002
			US 2002051886 A1	02-05-2002
WO 0116388	A	08-03-2001	EP 1218557 A1	03-07-2002
			JP 2003508242 T	04-03-2003
			WO 0116388 A1	08-03-2001
			US 6342291 B1	29-01-2002
			US 2002051887 A1	02-05-2002
JP 11197936	A	27-07-1999	KEINE	